

Одержання 5-гідроксиметилфурфуролу на основі глюкози на широкопористих цеолітах

Л. К. Патриляк, С. В. Коновалов, О. П. Пертко, А. В. Яковенко,
В. А. Поважний, О. В. Мельничук

Одержання речовин-платформ, зокрема, 5-гідроксиметилфурфуролу є одним із напрямків, що найбільш активно досліджується на сьогодні. Вони можуть бути сировиною для подальшого отримання нового покоління біополімерів, палив, фармацевтичних препаратів, харчових добавок та інших хімічних речовин. Синтезовано каталізатори на основі широкопористих цеолітів X, Y та M методами іонного обміну та просочування, що вміщують катіони рубідію, лантану, кальцію та амонію. Знайдено, що питома поверхня цеолітів склала 400–500 м²/г, а вибрані умови синтезу не спричиняють відчутного руйнування мікропористої структури. У присутності синтезованих каталізаторів проведено дегідратацію глюкози у водному середовищі та в диметилсульфоксиді за 150–160 °С. За допомогою газової хроматографії проаналізовано продукти реакції, розраховано вихід 5-гідроксиметилфурфуролу та конверсію глюкози. Встановлено вищу ефективність полікатіонних форм цеолітів у неводному середовищі. В останньому випадку досягнуто 40 % виходів 5-гідроксиметилфурфуролу за фактично повної конверсії глюкози. Методами інфрачервоної-спектроскопії та диференційно-термічного аналізу/термогравіметрії досліджено дезактивовані зразки каталізаторів. Встановлено, що у випадку реалізації реакції в диметилсульфоксиді на каталізаторі менше накопичуються продукти побічного процесу олігомеризації. Втрата маси зразків, дезактивованих у водному середовищі, складає 30–33 %, тоді як в диметилсульфоксиді – до 24 %. Одержані результати є практично важливими, оскільки єдиним легким продуктом перетворення є 5-гідроксиметилфурфурол з виходами до 40 %. Останні є прийнятними для можливої майбутньої реалізації одностадійного процесу одержання 5-гідроксиметилфурфуролу.

Ключові слова: цеоліти широкопористі, форми полікатіонні, глюкози дегідратація, 5-гідроксиметилфурфурол, вихід, конверсія глюкози.

1. Вступ

Широкодоступним і практично невичерпним на відміну від викопних ресурсів природним джерелом енергії є вуглеводи біомаси. Однак основна частина вуглеводів у рослинній сировині знаходиться у вигляді целюлози, яка, незважаючи на те, що є найрозповсюдженішим нехарчовим компонентом біомаси, мало використовується у хімічній промисловості через погану розчинність та низьку реакційну здатність. Цей природний біополімер можна гідролізувати до простих вуглеводів, а останні дегідратувати до похідних фурану, зокрема, 5-

гідроксиметилфурфуролу (5-ГМФ) [1–3]. Останній у свою чергу може бути сировиною для подальших синтезів із отриманням нового покоління біополімерних матеріалів, палив, фармацевтичних препаратів, пестицидів, харчових добавок та ряду інших важливих хімічних речовин [3–5].

Відомо, що до 40 % усіх твердих каталізаторів хімічної промисловості та 80 % каталізаторів нафтохімічної промисловості одержують на основі цеолітів з підвищеною термічною та хімічною стабільністю [6, 7]. Впорядкованість кристалічної структури цеолітів у поєднанні з гранично вузьким розподілом мікропор за розмірами є визначальною в розмірно- і хімічновибірковій дії цеолітів. Їм притаманні широкі можливості щодо зміни природи активних центрів, а тому широкопористі цеоліти можуть бути перспективними каталізаторами для перетворення вуглеводів [7, 8].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відомо, що процес одержання 5-ГМФ із глюкози проходить у дві стадії. Спочатку відбувається ізомеризація глюкози до фруктози, після чого остання зазнає дегідратації. Можлива реалізація цих процесів постадійно на різних каталізаторах, тоді як їх суміщення є складнішою задачею. Вважається [2], що льюїсові кислотні центри на першій стадії каталізують ізомеризацію глюкози до фруктози за механізмом 1,2-гідридного переносу, тоді як бренстедові кислотні центри сприяють вже дегідратації фруктози до ГМФ. Якщо стадія ізомеризації надто повільна, то ГМФ розкладається до левулінової та мурашиної кислот або полімеризується до гумінів.

При ізомеризації глюкози у водних розчинах у ролі каталізаторів використовують мінеральні кислоти, розчинні солі цинку, ніобію, лантану, а також твердофазні каталізатори кислотного типу, наприклад, катіоніти, оксиди, алюмосилікати, малорозчинні солі [9–11]. Поки тверді каталізатори істотно поступаються ферментам за селективністю у процесі ізомеризації глюкози до фруктози, тому пошук нових ефективних твердофазних каталізаторів залишається актуальним завданням. У ролі каталізаторів ізомеризації глюкози до фруктози останнім часом було досліджено ряд зразків [12]. Зокрема, в роботі [9] досліджували перетворення глюкози на комерційному цеоліті H-USY в метанолі та у воді, реалізуючи процес у дві стадії. На першій стадії глюкоза реагує із метанолом із утворенням метилфруктозиду, тоді як на другій стадії після додавання води фруктозид гідролізує до фруктози. У такий спосіб вдається перетворити глюкозу за 120 °С, однак двостадійність робить даний спосіб доволі незручним.

У роботі [12] вдалось реалізувати одностадійну ізомеризацію 10–40 % водних розчинів глюкози на змішаному MgO–ZrO₂ оксиді в стаціонарному та проточному режимах за температур 80–120 °С та атмосферного тиску. Встановлено, що MgO–ZrO₂ забезпечує вихід фруктози до 35 %, причому максимальна селективність за фруктозою у 96 % досягається при 80 °С, а максимальна конверсія глюкози – 49 % при 120 °С. Показано також можливість переробки концентрованих (40 %) розчинів глюкози в проточному режимі при 90 °С. Але залишилися невирішеними питання, пов'язані з прямим перетворенням глюкози у ГМФ.

У роботі [13] було нанесено оксид хрому на цеоліт HZSM-5. У результаті каталізатор мав як бренстедову, так і льюїсову кислотність та забезпечував перетворення 2 % водного розчину глюкози до левулінової кислоти, вихід якої склав 64 % за 180 °С впродовж 3 год. Однак вихід 5-ГМФ при цьому був слідовим.

Оскільки пряме перетворення глюкози до 5-ГМФ у водному середовищі є непростю задачею, то часто використовують органічні розчинники [2, 4]. Роль останніх полягає не лише у забезпеченні доступу реагентів до активних центрів каталізатора, але й у пригніченні побічних процесів та запобіганні дезактивації каталізатора [14, 15]. Серед них метанол, етанол, диметилсульфоксид (ДМСО), *N,N*-диметилаценамід (ДМА), гама-валеролактон, ацетон, тощо [10, 11, 16]. Недоліком проведених досі досліджень є обмеження використаних концентрацій глюкози діапазоном 0,5–5 % мас.

Цеоліти, будучи об'єктами зі строго визначеною кристалічною структурою та розвинутою пористою системою, поки не знайшли широкого застосування у перетворенні вуглеводів. Кінетичний же діаметр молекул простих вуглеводів, зокрема, глюкози складає 0,8 нм, а 5-ГМФ – 0,62 нм, фурфуролу – 0,55 нм [17], що цілком прийнятно для використання широкопористих цеолітів типу *ф*ожазиту та морденіту [7, 8]. Слід відзначити, що полікатионні форми цеолітів, модифіковані рідкісноземельними елементами, що вміщують як кислотні центри Бренстеда, так і Льюїса, відомі як найефективніші тверді каталізатори алкілювання ізобутану бутенами [18, 19].

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи було одержання 5-гідроксиметилфурфуролу шляхом каталітичної дегідратації глюкози у середовищі води та диметилсульфоксиду в присутності широкопористих цеолітів (*Х*, *У* та *М*), синтезованих методами іонного обміну та просочування. Це дасть можливість розробити технологію одностадійного процесу синтезу гідроксиметилфурфуролу в присутності твердофазних каталізаторів.

Для цього необхідно було вирішити наступні задачі:

- визначити особливості пористих характеристик широкопористих цеолітних каталізаторів;
- провести перетворення глюкози на отриманих каталізаторах у середовищі ДМСО та води, визначити вихід 5-ГМФ та конверсію глюкози;
- дослідити дезактивацію цеолітних каталізаторів.

4. Матеріали, методи синтезу зразків та дослідження

4. 1. Синтез цеолітних каталізаторів

Зразки каталізаторів було отримано на основі натрієвих форм промислових порошкоподібних цеолітів типу *Х*, *У* та *М* виробництва АТ “Сорбент” (м. Нижній Новгород, Росія, ТУ 38.102168-85), співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ складало 2,3; 4,7 та 9, відповідно.

Для одержання водневої форми цеоліту *М* було проведено модифікування іонним обміном. Зразок заливали розчином нітрату амонію (3 моль/л) та витримували на водяній бані за 80 °С впродовж 3 год, потім відфільтровували та

промивали дистильованою водою. Процедура обміну повторювали чотири рази. Одержану в результаті NH_4 -форму було прожарено в муфельній печі в атмосфері повітря за 550°C впродовж 2 год після кожного обміну [20]. Таким чином, було отримано водневу форму НМ, на яку було нанесено лантан. Для цього зразок попередньо просушували (100°C , 3 год) та просочували за вологоємністю розчином нітрату лантану гексагідрату із розрахунку 5 % мас. вмісту лантану. Зразок вакуумували при 20°C впродовж 6 год, після чого прожарювали при 780°C впродовж 3 год. У результаті отримано зразок НМ-La.

На основі цеоліту типу фожазиту було синтезовано два полікатионні зразки. При їх синтезі було використано наступну послідовність обмінів: спочатку вводили кальцій (чотири обміни), потім – лантан (два обміни), а вкінці – амоній (один обмін) [21].

Для обміну Na^+ в цеолітах NaX/NaY на Ca^{2+} використовували розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (1,0–1,5 моль/л), співвідношення твердої до рідкої фаз (Т:Р) – 1:2, тривалість 1–2 год за 85 – 90°C . Далі вводили лантан з використанням нітрату лантану гексагідрату (1 моль/л). Обміни проводили за тих же температур та співвідношень Т:Р, їх тривалість складала 1,5–2 год. Останнім був обмін на амоній із використанням розчину нітрату амонію (1 або 3 моль/л) впродовж 1–1,5 год. У результаті отримано зразки КА-35 та КА-36. Їх хімічний склад відображається формулами $17\text{NH}_460\text{La}23\text{CaNaX}$ та $20\text{NH}_452\text{La}28\text{CaNaY}$.

Було також синтезовано лантанову форму цеоліту LaNaY. Для цього вихідний NaY дегідрували впродовж 1 год при 400°C , після чого проводили три послідовних обміни на лантан, використовуючи розчин нітрату з концентрацією 1 моль/л за 80 – 85°C впродовж 3 год. Після кожного обміну проводили проміжну ультрастабілізацію у муфельній печі при 550°C у атмосфері повітря впродовж 2 год.

На основі цеоліту типу X отримали також зразок RbX. Для цього NaX піддавали дворазовому обміну на катіони рубідію із 1 моль/л водного розчину нітрату рубідію за гідротермальних умов (150°C , 2 год, Т:Р=1:5) в обертовому автоклаві із нержавіючої сталі.

4. 2. Методика каталітичного перетворення глюкози

Перетворення розчинів глюкози (10–20 % мас.) здійснювали у запаяних пробірках або у колбі зі зворотним водним холодильником.

До водного розчину глюкози або розчину глюкози в ДМСО (10–20 % мас, 5–15 мл) додавали каталізатор (0,325–1,125 г) та поміщали у скляну ампулу чи колбу. Ампули запаювали. Реакцію проводили при 150 – 160°C впродовж 1–4 год. Температуру реакції було обрано на основі аналізу літературних даних. Ампули поміщали у спеціальний утримувач у пічці з електрообігрівом. Після закінчення реакції ампули охолоджували до кімнатної температури, розгерметизовували, рідкий шар відфільтровували під вакуумом на воронці Бюхнера через паперовий фільтр. Одержані продукти збирали та аналізували. У випадку реалізації реакції у колбі зі зворотним холодильником підігрів та перемішування забезпечували магнітною мішалкою.

4. 3. Методи фізико-хімічних досліджень каталізаторів

Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції ($t = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$) азоту на каталізаторах знімали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e[®] (США) після дегідратації зразків у муфелі ($380\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 год) з наступним вакуумуванням *in situ* ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 год). Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVAVin[™] (США).

На основі отриманих ізотерм багатоточковим методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) було розраховано питому площу поверхні S^{BET} , t -методом – площу зовнішньої поверхні S' і об'єм мікропор V_{micro}^t ; поверхню мікропор S_{micro} розраховували як різницю $S^{\text{BET}} - S'$. Сумарний об'єм пор V_{Σ} визначали за об'ємом адсорбованого азоту при $p/p_s > 0,991$. Середній розмір пор R обчислено за формулою $R = 2V_{\Sigma}/S^{\text{BET}}$, розмір пор R^{DFT} – за теорією функціоналу густини, а розмір пор R^{BJH} – за теорією Баррета-Джойнера-Халенда.

Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням із використанням спектрометра Shimadzu IRAffinity-1Sn (Японія) досліджували дезактивовані зразки каталізаторів.

Термогравіметричні дослідження було проведено на дериватографі Linseis STA 1400 (Німеччина). Дезактивовані зразки масою 25 мг попередньо розтирали до порошкоподібного стану. Нагрівання здійснювали в атмосфері повітря від $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Перед фізико-хімічними дослідженнями каталізатори, дезактивовані у водному середовищі сушили за кімнатної температури впродовж 48 год, а дезактивовані в ДМСО вакуумували впродовж 6 год при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. 4. Встановлення виходу ГМФ та ступеня перетворення глюкози

Продукти реакції аналізували, використовуючи метод газової хроматографії (хроматограф Agilent GC 7890A (США), полум'яно-іонізаційний детектор, випаровувач з розділенням потоків, капілярна колонка J&W HP-5 (США), (5%-феніл)-метилсилоксан, 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина плівки 0,25 мкм).

Концентрацію 5-ГМФ розраховували використовуючи метод калібрувальних прямих. Для визначення концентрації глюкози в рідких продуктах каталітичного перетворення проводили газохроматографічний аналіз з попередньою дериватизацією гідроксильних груп шляхом триметилсилування з *N*-метил-*N*-(триметилсиліл)-трифторацетамідом.

5. Результати вивчення пористих характеристик каталізаторів

Текстурні властивості вихідних та синтезованих зразків, визначені за низькотемпературною адсорбцією/десорбцією азоту, наведено у табл. 1.

Закономірно, що в процесі модифікування цеолітів шляхом гідротермального іонного обміну відбувається зменшення питомої поверхні зразків за БЕТ, а також поверхні мікропор, спостерігається також падіння об'єму пор. Судячи зі зміни поверхні мікропор для зразків, одержаних без значного термічного навантаження (гідротермальний синтез до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), руйнування цеолітної фази для них складає до 10 %. Використання ж високих температур сприяє руйнуванню

до 30 % цеолітної фази. Значної мезопористості зразки не мають. Зразок НМ-La, одержаний методом просочування, характеризується дуже низькою питомою поверхнею, що може бути пов'язано з утворенням на поверхні об'ємних агломератів оксиду лантану.

Таблиця 1
Адсорбційні властивості зразків

Зразок	S^{BET} , м ² /г	S^t , м ² /г	S^t_{micro} , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V^t_{micro} , см ³ /г	$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$, %	R^{DFT} , нм	R , нм	R^{BJH} , нм
NaX	615	7,9	608	0,277	0,267	96,4	1,01	0,90	1,51
KA-35	572	7,2	565	0,257	0,240	93,4	2,64	0,90	3,06
RbX	446	11	435	0,211	0,189	89,6	2,64	0,95	1,80
NaY	576	4,1	572	0,256	0,241	94,1	1,09	0,89	1,66
KA-36	528	12,7	515	0,262	0,233	88,9	1,53	0,99	1,65
LaNaY	422	16,4	405	0,217	0,171	78,8	2,64	1,03	2,20
HM-La	14	3,9	10,1	0,021	0,005	23,8	1,29	3,00	1,51

6. Результати дослідження дегідратації глюкози в присутності синтезованих цеолітних катализаторів

У табл. 2 наведено результати каталітичних досліджень на зразках цеолітів у перетворенні 10 % мас. розчину глюкози у воді та ДМСО за 160 °С впродовж 4 год. На зразку НМ-La одержано незначні виходи ГМФ – всього 2,1 % мас. при 94 % конверсії глюкози. Такий результат виявився навіть гіршим за конверсію глюкози без катализатора, в результаті якої зафіксовано 4,7 % виходу ГМФ, однак, при 48 % конверсії.

Таблиця 2
Перетворення глюкози в ДМСО (160 °С, маса розчину глюкози 5 г, 4 год)

Каталізатор	Умови		Вихід ГМФ, % мол.	Конверсія глюко- зи, %
	Маса каталіза- тора, г	Концентрація розчину глюкози, % мас.		
Вода				
Глюкоза/H ₂ O	–	10	4,7	48,0
HM-La	0,75	10	2,1	94,0
KA-36	0,75	10	12,0	95,8
ДМСО				
Глюкоза/ДМСО	–	10	13,7	96,5
RbX	0,75	10	6,7	99,8
LaNaY	0,75	10	5,1	96,9
KA-35	0,75	10	34,6	94,3
KA-35	1,5	10	36,7	95,0

У випадку використання розчину глюкози в ДМСО на основному каталізаторі RbX було також отримано доволі незначний вихід ГМФ – 6,7 %. І це незважаючи на те, що в літературі [2] зустрічаються згадки про можливість реалізації стадії ізомеризації глюкози до фруктози на основних центрах. Однак, при цьому конверсія глюкози практично повна, тобто відбувається утворення гумінів, оскільки легких продуктів та фруктози зафіксовано не було. Незначними виходами також характеризується перетворення на LaNaY, тоді як на полікатіонному зразку КА-35 (на основі цеоліту X) виходи 5-ГМФ – близько 35 %. Очевидно, НМ-La, RbX та LaNaY є селективними у побічному процесі утворення гумінів, що перебігає паралельно, а 5-ГМФ при цьому не виступає проміжним продуктом.

На полікатіонному зразку КА-36 було досліджено зміну виходу 5-ГМФ від часу проведення реакції при перетворенні 10 % мас. водного розчину глюкози, а на КА-35 – при перетворенні 20 % розчину глюкози в ДМСО (рис. 1).

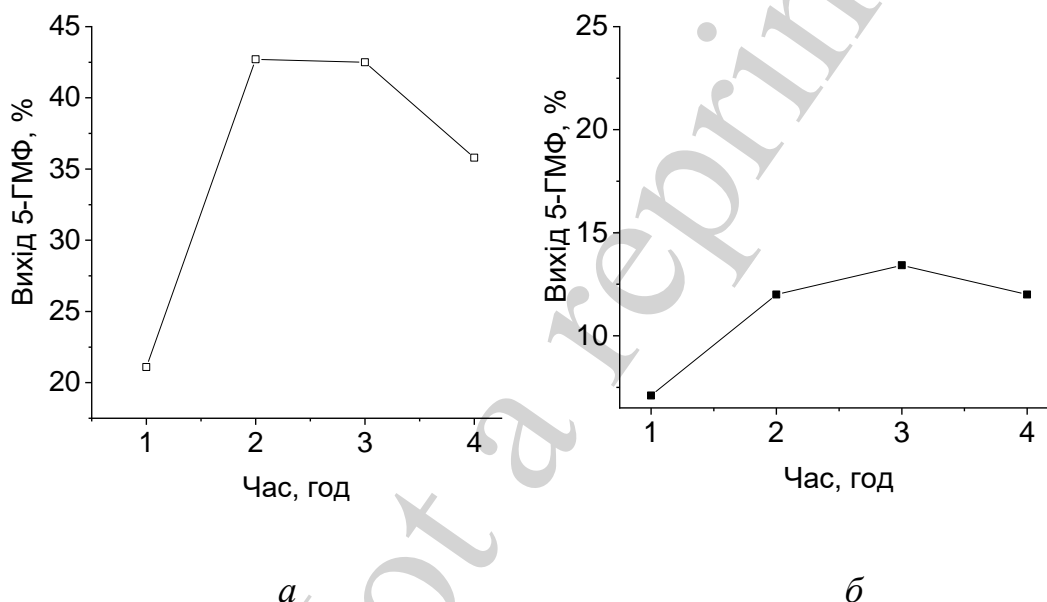


Рис. 1. Залежність виходу 5-ГМФ від часу: *а* – на каталізаторі КА-35; *б* – на каталізаторі КА-36

Цікаво, що у продуктах реакції у водному середовищі на 4 год окрім 5-ГМФ з'являється левулінова кислота, вихід якої складає близько 3 %. В цей же час, при проведенні реакції в середовищі ДМСО, незалежно від каталізатора та одержаного виходу ГМФ, левулінова кислота в продуктах перетворення не фіксувалася. Максимальний вихід 5-ГМФ у ДМСО досяг 42 %, що суттєво більше, ніж у воді, незважаючи на вищу концентрацію розчину глюкози. В обох випадках проглядається максимум приблизно на 2–3 год.

7. Результати дослідження дезактивованих каталізаторів

На рис. 2 наведено результати термогравіметричних досліджень дезактивованих зразків каталізатора КА-36.

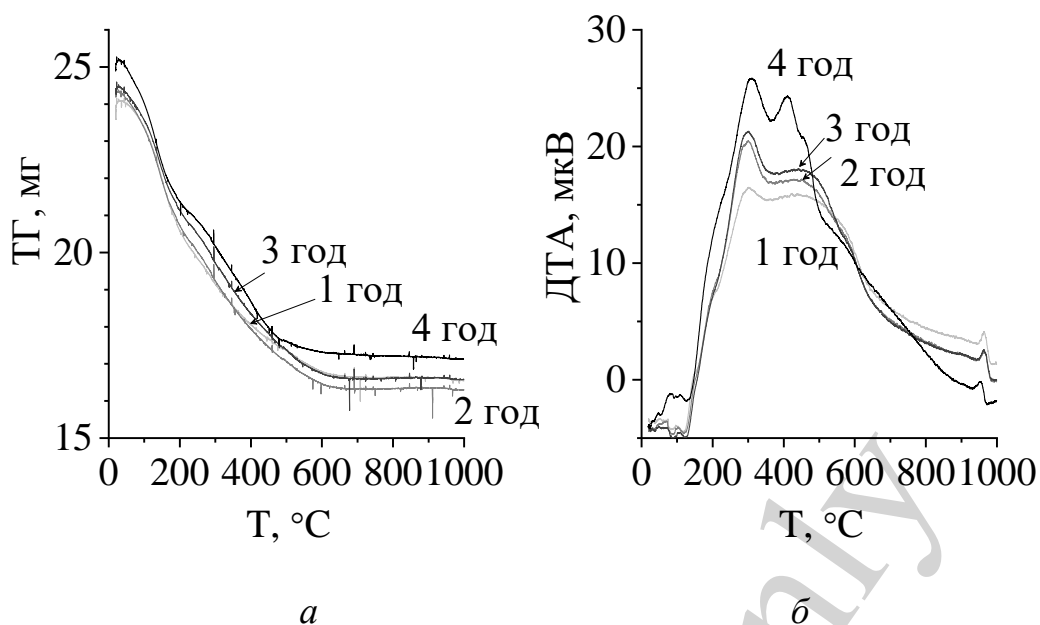


Рис. 2. Дослідження дезактивованих зразків КА-36 (1–4 год): *а* – криві диференційно-термічного аналізу; *б* – термогравіметрія зразків

Загалом картина термогравіметрії зразків подібна до кривих, одержаних на дезактивованому фожазитовому нікельвмісному зразку 5NiНУ [22]. Половина втрати маси відбувається у результаті дегідратації зразків до 200 °С, що відображається ендоефектом на кривій диференційно-термічного аналізу (ДТА). Друга половина втрачається при окисненні органічних відкладень (екзоефекти при 300 та 450 °С на кривій ДТА). Цікаво, що загальна втрата маси складає 30–33 % і не має тенденції до зростання при збільшенні часу реакції. Близько 950 °С спостерігається фазовий перехід без зміни маси зразка.

Термогравіметричні дослідження зразків, дезактивованих у середовищі ДМСО, мають свої особливості (рис. 3, 4). Так, каталізатори характеризуються меншою втратою маси (22–24 %) порівняно зі зразками, дезактивованими у водному середовищі. З них близько 8 % приходить на продукти десорбції, які в даному випадку складаються з води як продукту реакції та з ДМСО (ендотермічні ефекти при 120 °С та 250 °С). Тоді як до 15 % приходить на продукти окиснення, яке відбувається в температурному інтервалі 250–350 °С (екзоефект). Скоріше за все в даному випадку спостерігається окиснення саме залишкового ДМСО, а не гумінів. Про незначне їх горіння міг би свідчити екзоефект при 420–430 °С. Утворення гумінів як побічних продуктів відбувається доволі інтенсивно, оскільки вихід 5-ГМФ складає 40 %, а перетворення глюкози є практично повним, але вони накопичуються переважно у рідкій фазі. Так, при розведенні продуктів реакції водою відбувається випадання олігомерних структур у осад, тоді як 5-ГМФ залишається у розчиненому стані.

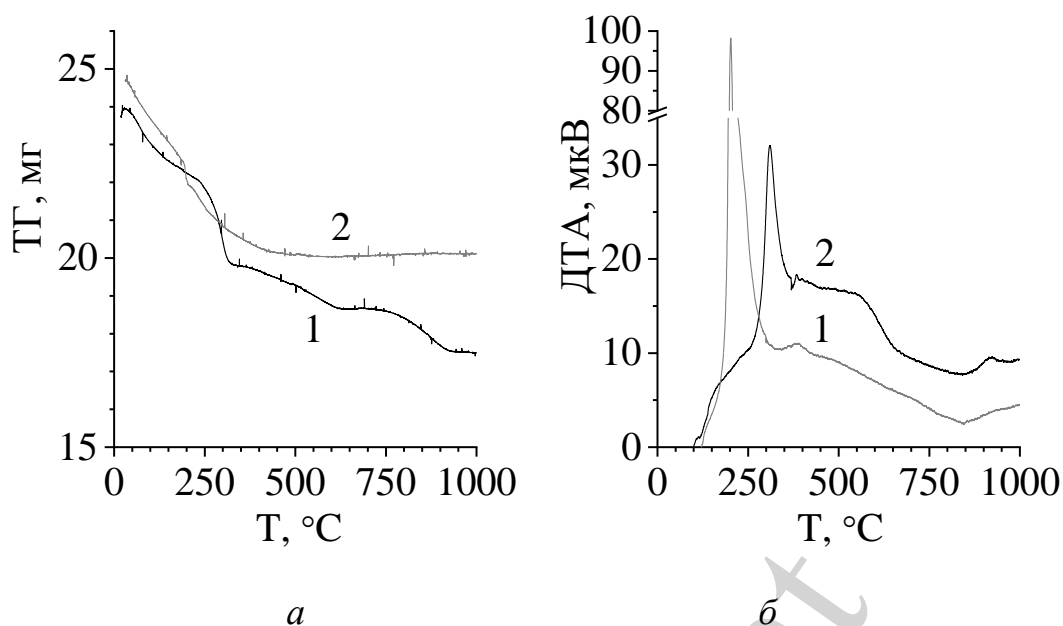


Рис. 3. Дослідження зразків RbX (1) та КА-35 (2), дезактивованих у перетворенні глюкози у середовищі ДМСО: *а* – криві диференційно-термічного аналізу; *б* – термогравіметрія зразків

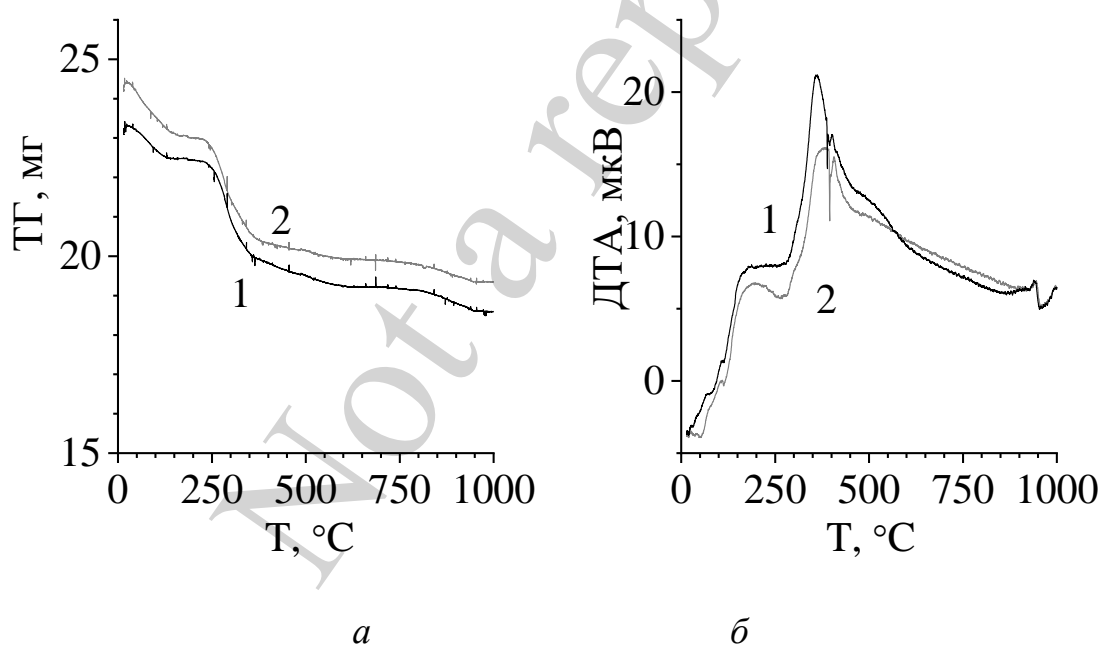


Рис. 4. Дослідження дезактивованого цеоліту LaNaY (1) та свіжого LaNaY, обробленого ДМСО (2): *а* – криві диференційно-термічного аналізу; *б* – термогравіметрія зразків

При термогравіметричному дослідженні дезактивованого каталізатора LaNaY та свіжого зразка LaNaY, обробленого ДМСО (рис. 4), було спостережено дуже подібну картину. Спочатку відбувалася десорбція ДМСО (до 250 °С, ендоефект), далі – горіння ДМСО (250–380 °С, екзоефект) та дегідроксилювання поверхні цеоліту (400–600 °С та >800 °С). Падіння маси зразків в інтервалі

температур 400–600 °С викликано, очевидно, дегідроксилюванням поверхні цеоліту. На зразках LaNaY та КА-35 незначне дегідроксилювання проявляється і додатково після 800 °С перед фазовим переходом при 950 °С, хоча його немає на зразку RbX. Це спричинено, скоріше за все, руйнуванням кислотних центрів Бренстеда, що виникли в процесі введення полівалентних катіонів [23, 24], які відсутні у зразку RbX.

На рис. 5 наведено ІЧ-спектри дезактивованих зразків каталізаторів. У області 400–1200 см^{-1} наявні інтенсивні смуги, що виникають у результаті коливань зв'язків Si–O–Si(Al) цеолітної ґратки [25, 26]. У спектрах смуги поглинання при 2900 та 2990 см^{-1} , що відображають валентні коливання C–H-зв'язків [27], присутні лише на рівні шумів. Смуги при 1400 та 1600 см^{-1} можуть відображати деформаційні коливання C–H-зв'язків альдегідної групи та валентні коливання C=O. Однак, скоріше за все, ці дві смуги в доповнення до широкої смуги в області 3300 см^{-1} , відображають наявність у зразку води: смуга 1400 см^{-1} – валентні коливання $\nu(\text{OH-групи})$, а 1600 см^{-1} – $\nu(\text{H}_2\text{O})$ [28]. Таке припущення підтверджується спектром свіжого зразка КА-35, в якому дані дві смуги також представлені.

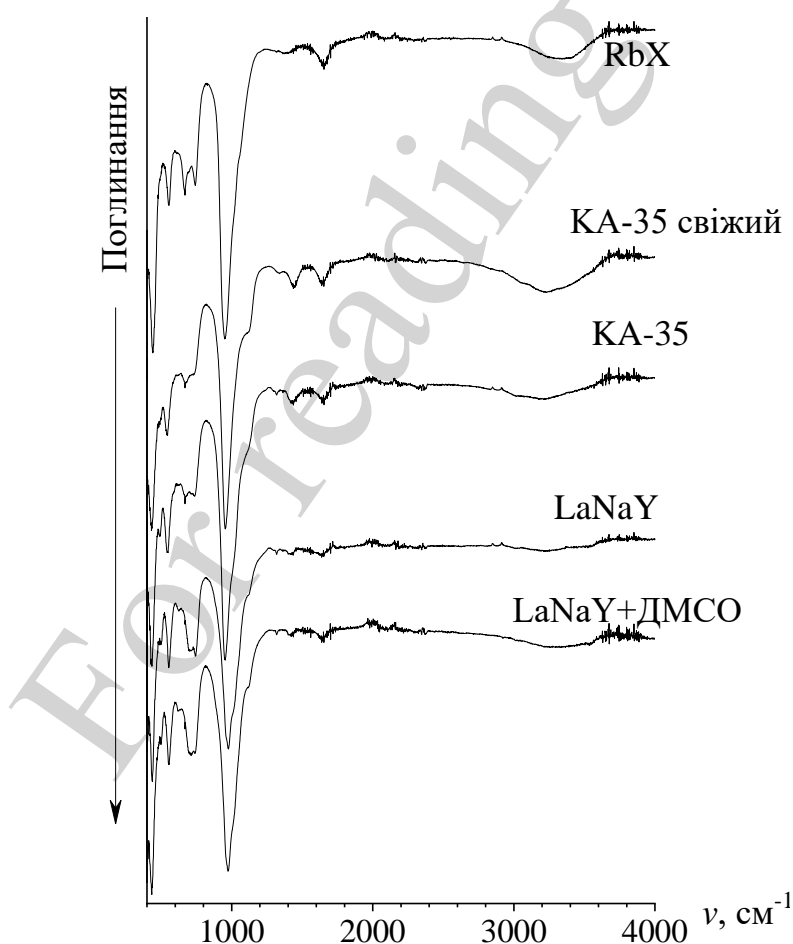


Рис. 5. ІЧ-спектри каталізаторів, дезактивованих у середовищі ДМСО (RbX, КА-35, LaNaY), а також свіжого каталізатора КА-35 та LaNaY, обробленого ДМСО

Загалом, схоже, що гумінів на зразках настільки мало, що ІЧ-спектри мало міняються порівняно зі свіжим зразком. Смуги ж характерні для ДМСО значною мірою перекриваються із коливаннями цеолітної ґратки в області 600–1000 cm^{-1} .

8. Обговорення результатів перебігу побічних процесів олігомеризації

Таким чином, аналізуючи отримані результати перш за все звертають на себе увагу майже кількісні конверсії глюкози навіть за незначних виходів 5-ГМФ (табл. 2). Для пояснення цього факту звернемося до досліджень, проведених у роботах [29, 30]. Авторами було вивчено особливості формування гумінів із глюкози [29], фруктози та ГМФ [30] у присутності соляної та сірчаної кислот як каталізаторів. На основі даних ІЧ-спектроскопічних досліджень зроблено висновок, що гуміни утворюються як в результаті розкриття циклу, так і нуклеофільної атаки карбонільної групи 5-ГМФ за α та β положеннями фуранового кільця. Причому при додаванні ДМСО як співрозчинника останній шлях практично виключається. Гумінові молекули виникають у вигляді малих частинок (близько 100 нм) на відміну від великих до 3–4 мкм, що спостерігаються у воді. Однак в даній роботі не наведено кількісних даних щодо утворених гумінів.

Крім того, аналізуючи спектри, автори роблять висновки про структуру гумінів, отриманих із різної вихідної сировини. Так, при використанні 5-ГМФ у спектрах наявна смуга при 1680 cm^{-1} , що відображає коливання $\text{C}=\text{O}$ зв'язків альдегідної групи. Тому саме у цьому випадку в гумінах найбільше представлені ГМФ-фрагменти, а при утворенні гумінів безпосередньо із глюкози/фруктози інтермедіатами можуть бути зовсім інші сполуки, зокрема, 2,5-діоксо-6-гідроксигексаналь [30]. Такий шлях утворення гумінів безпосередньо із глюкози може пояснювати одержані кількісні конверсії глюкози на зразках RbX та LaNaY , які при цьому демонстрували незначний вихід 5-ГМФ (табл. 2).

Відзначимо також, що дані термогравіметрії свідчать про те, що у випадку здійснення реакції в водному середовищі проявляється тенденція до накопичення гумінів на каталізаторі у вигляді коксу/прекурсорів коксу. У випадку використання як розчинника ДМСО гуміни лишаються переважно в рідкій фазі та надають продуктам каталізу темно-бурого забарвлення. У воді продукти каталізу мають світло-коричневе чи карамельне забарвлення, а з часом (через 1–2 доби чи більше) спостерігається випадіння коричневого осаду.

Накопичення гумінів переважно у рідкій фазі, ймовірно, є одним з факторів, що сприяє більш ефективному перетворенню глюкози до 5-ГМФ у випадку використання як розчинника ДМСО. При реалізації процесу у водному середовищі, гуміни, накопичуючись значною мірою в пористій структурі чи на зовнішній поверхні цеолітного каталізатора, можуть знижувати його активність.

Проведене дослідження має певні обмеження, зокрема, використано один органічний розчинник. Щодо обмежень, що стосуються застосування отриманих результатів, то процес каталітичної дегідратації розчину глюкози досліджено в діапазоні концентрацій 10–20 % мас. та лише за 160 $^{\circ}\text{C}$. Доцільним є здійснення оптимізації параметрів проведення процесу, а також подальші пошуки розчинників, що сприятимуть підвищенню селективності цільового процесу утворення 5-ГМФ.

9. Висновки

1. Досліджено пористі характеристики синтезованих каталізаторів методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту. Встановлено зменшення поверхні зразків за БЕТ, а також поверхні мікропор цеолітів на 10–30 %. Це спричинено частковим їх руйнуванням в процесі іонного обміну. Введення лантану просочуванням негативно впливає на питому поверхню та об'єм пор, що може бути пов'язано з утворенням на поверхні об'ємних агломератів оксиду лантану.

2. Найефективнішими у одностадійному перетворенні глюкози до 5-ГМФ серед досліджених зразків виявилися полікатионні форми цеоліту типу фожазиту, що каталізують дегідратацію глюкози як у водному розчині, так і в середовищі ДМСО. Встановлено вищу ефективність проведення процесу у середовищі ДМСО. Виходи 5-ГМФ у воді склали до 14 %, тоді як у ДМСО – до 40 %. Конверсія глюкози у всіх випадках була більшою за 90 %.

3. Дезактивовані у водному середовищі зразки цеолітних каталізаторів демонструють більше накопичення побічних продуктів – гумінів. У ДМСО їх утворюється, по-перше, менше, оскільки селективність за ГМФ є вищою, а, по-друге, вони зосереджуються переважно у рідкій фазі. Утворення гумінів на не-селективних за 5-ГМФ цеолітних каталізаторах відбувається безпосередньо із глюкози.

Подяка

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом НФД України за конкурсним проектом 2020.01/0042.

Література

1. Esteban, J., Yustos, P., Ladero, M. (2018). Catalytic Processes from Biomass-Derived Hexoses and Pentoses: A Recent Literature Overview. *Catalysts*, 8 (12), 637. doi: <https://doi.org/10.3390/catal8120637>
2. Chernyshev, V. M., Kravchenko, O. A., Ananikov, V. P. (2017). Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels. *Russian Chemical Reviews*, 86 (5), 357–387. doi: <https://doi.org/10.1070/rcr4700>
3. Teong, S. P., Yi, G., Zhang, Y. (2014). Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. *Green Chemistry*, 16 (4), 2015. doi: <https://doi.org/10.1039/c3gc42018c>
4. Van Putten, R.-J., van der Waal, J. C., de Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., de Vries, J. G. (2013). Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews*, 113 (3), 1499–1597. doi: <https://doi.org/10.1021/cr300182k>
5. Bodachivskyi, I., Kuzhiumparambil, U., Williams, D. B. G. (2019). High Yielding Acid-Catalysed Hydrolysis of Cellulosic Polysaccharides and Native Biomass into Low Molecular Weight Sugars in Mixed Ionic Liquid Systems. *ChemistryOpen*, 8 (10), 1316–1324. doi: <https://doi.org/10.1002/open.201900283>
6. Ertl, G., Knozinger, H., Schuth, F., Weitkamp, J. (Eds.) (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527610044>

7. Weikamp, J., Puppel, L. (Eds.) (1999). *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*. Springer, 564. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03764-5>
8. Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. John Wiley and Sons, 771.
9. Saravanamurugan, S., Paniagua, M., Melero, J. A., Riisager, A. (2013). Efficient Isomerization of Glucose to Fructose over Zeolites in Consecutive Reactions in Alcohol and Aqueous Media. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (14), 5246–5249. doi: <https://doi.org/10.1021/ja400097f>
10. Saravanamurugan, S., Riisager, A., Taarning, E., Meier, S. (2016). Combined Function of Brønsted and Lewis Acidity in the Zeolite-Catalyzed Isomerization of Glucose to Fructose in Alcohols. *ChemCatChem*, 8 (19), 3107–3111. doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201600783>
11. Pienkoß, F., Ochoa-Hernández, C., Theyssen, N., Leitner, W. (2018). Kaolin: A Natural Low-Cost Material as Catalyst for Isomerization of Glucose to Fructose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (7), 8782–8789. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01151>
12. Левицька, С. І. (2017). Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO_2 каталізаторі в проточному режимі. *Каталіз и нефтехимия*, 26, 46–52.
13. Wei, W., Wu, S. (2018). Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid in aqueous medium over Cr/HZSM-5 catalyst. *Fuel*, 225, 311–321. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.120>
14. Cui, M., Wu, Z., Huang, R., Qi, W., Su, R., He, Z. (2018). Integrating chromium-based ceramic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Renewable Energy*, 125, 327–333. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.085>
15. Parveen, F., Upadhyayula, S. (2017). Efficient conversion of glucose to HMF using organocatalysts with dual acidic and basic functionalities - A mechanistic and experimental study. *Fuel Processing Technology*, 162, 30–36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.021>
16. Tosi, I., Riisager, A., Taarning, E., Jensen, P. R., Meier, S. (2018). Kinetic analysis of hexose conversion to methyl lactate by Sn-Beta: effects of substrate masking and of water. *Catalysis Science & Technology*, 8 (8), 2137–2145. doi: <https://doi.org/10.1039/c8cy00335a>
17. Puértolas, B., Imtiaz, Q., Müller, C. R., Pérez-Ramírez, J. (2016). Platform Chemicals via Zeolite-Catalyzed Fast Pyrolysis of Glucose. *ChemCatChem*, 9 (9), 1579–1582. doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201601052>
18. Patrilyak, K. I., Patrilyak, L. K., Voloshina, Y. G., Manza, I. A., Konovalov, S. V. (2011). Distribution of the products from the alkylation of isobutane with butenes at a zeolite catalyst and the reaction mechanism. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 47 (4), 205–214. doi: <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9205-y>
19. Patrilyak, K. I., Patrilyak, L. K., Repetskyi, I. A. (2013). Mechanisms of alkylation of isobutane by butenes and H/D exchange in isobutane molecules on acid

zeolites. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 49 (3), 143–157. doi: <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9308-8>

20. Patrylak, L., Krylova, M., Pertko, O., Voloshyna, Y. et. al. (2020). n-Hexane Isomerization Over Nickel-Containing Mordenite Zeolite. *Chemistry and Chemical Technology*, 14 (2), 234–238. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.234>

21. Patrilyak, L. K., Ionin, V. A., Voloshina, Y. G. (2005). Correlation of Catalytic Efficiency of Faujasites in the Alkylation of Isobutane by Butenes and their IR Spectral Characteristics. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 41 (3), 192–197. doi: <https://doi.org/10.1007/s11237-005-0039-3>

22. Патриляк, Л. К., Поважний, В. А., Коновалов, С. В., Пертко, О. П., Яковенко, А. В. (2020). Термогравіметричне дослідження дезактивованих у перетворенні глюкози нікельвмісних цеолітів. Каталіз та нафтохімія, 30, 90–96. doi: <https://doi.org/10.15407/kataliz2020.30.090>

23. Ro, Y., Gim, M. Y., Lee, J. W., Lee, E. J., Song, I. K. (2018). Alkylation of Isobutane/2-Butene Over Modified FAU-Type Zeolites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18 (9), 6547–6551. doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15665>

24. Patrylak, L. K. (1999). Chemisorption of Lewis Bases on Zeolites – A New Interpretation of the Results. *Adsorption Science & Technology*, 17 (2), 115–123. doi: <https://doi.org/10.1177/026361749901700205>

25. Mikula, A., Król, M., Mozgawa, W., Koleżyński, A. (2018). New approach for determination of the influence of long-range order and selected ring oscillations on IR spectra in zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 195, 62–67. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.044>

26. Wojciechowska, K. M., Król, M., Bajda, T., Mozgawa, W. (2019). Sorption of Heavy Metal Cations on Mesoporous ZSM-5 and Mordenite Zeolites. *Materials*, 12 (19), 3271. doi: <https://doi.org/10.3390/ma12193271>

27. Erdogdu, Y., Sertbakan, T. R., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, Ş., Güvenir, A. (2018). FT-IR and Raman Spectroscopy and Computation of 5-Methylfurfural. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85 (3), 517–525. doi: <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0682-9>

28. Кульпина, Ю. Н., Прокофьев, В. Ю., Гордина, Н. Е., Хмылова, О. Е., Петухова, Н. В., Газахова, С. И. (2017). Использование ИК-спектроскопии для изучения структуры низкомолекулярных цеолитов. Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», 60 (5), 44–50. doi: <https://doi.org/10.6060/tcct.2017605.5405>

29. Maruani, V., Narayanin-Richenapin, S., Framery, E., Andrioletti, B. (2018). Acidic Hydrothermal Dehydration of d-Glucose into Humins: Identification and Characterization of Intermediates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (10), 13487–13493. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03479>

30. Tsilomelekis, G., Orella, M. J., Lin, Z., Cheng, Z., Zheng, W., Nikolakis, V., Vlachos, D. G. (2016). Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins. *Green Chemistry*, 18 (7), 1983–1993. doi: <https://doi.org/10.1039/c5gc01938a>